高压输电线塔用 SS400 角钢表面氧化膜 X-射线光电子能谱表征

朱义东 [1]，胡大伟 [1]，赵义松 [1]，郑维刚 [1]，王胜刚 [2]， 龙康 [2]

1. 国网辽宁电力有限公司电力科学研究院，沈阳 110006

2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要：利用 X 射线光电子能谱（XPS）研究了服役 80 a 以上 SS400 角钢表面氧化物的电子结构和价带结构。SS400 角钢氧化膜的 XPS 实验结果表明，随着 Ar^+ 溅射时间持续 2100 s，氧化膜中 Zn^{2+} 2p3/2 和 Fe^{3+} 2p3/2 的结合能分别为 (1022.10 ± 0.08) eV 和(710.72 ± 0.09) eV，基本保持不变，氧化膜中 Fe、Cr 和 Mn 原子百分含量都低于 10%。氧化膜主要成分为 Zn 的氧化物和碳氧化合物。结合 SS400 角钢的化学成分和氧化膜的 XPS 结果，分析了 SS400 角钢耐腐蚀的原因。

关键词：SS400 角钢；氧化膜；X-射线光电子能谱；结合能；价带

X-ray photoelectron spectroscopy characterization of oxide film on Japanese angle steel in high-voltage transmission tower

ZHU Yi-dong[1], HU Da-wei[1], ZHAO Yi-song[1], ZHENG Wei-gang[1], WANG Sheng-gang[2], LONG Kang[2]

1. *Electric Power Research Institute of State Grid Liaoning Electric Power Co. Ltd.*

2. *Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences*

Abstract: SS400 angle steel has served for more than 80 years in the high-voltage transmission tower in Liaoning power network, it did not suffer from the evident even corrosion and localized corrosion, which indicates its good anti-corrosion resistance. In this work, the electronic structures and valence bands of the oxide film on SS400 angle steel were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS results of the oxide film on SS400 angle steel demonstrate that the binding energies of Zn^{2+}2p3/2 and Fe^{3+}2p3/2 were 1022.10 ± 0.08 eV and 710.72 ± 0.09 eV respectively as a constant binding energy during the Ar^+ sputtering, the atomic percentages of Fe、Cr and Mn were less than 10%. The main ingredients of the oxide film on SS400 angle steel were the oxide of Zn and C-O chemical compounds. The reasons for good anti-corrosion resistance of SS400 angle steel were analyzed with the XPS results of its oxide film and its chemical composition.

Key words: SS400 angle steel; oxide film; X-ray photoelectron spectroscopy; binding energy; valence band

1 前言

高压输电线塔是高压输电行业非常重要的设备之一。目前国内高压输电线塔用角钢根据不同地域采用Q235钢，Q345钢 和Q460 钢，利用热浸锌工艺对角钢进行表面防护 [1]。由于

高压输电线塔在运行过程中，会遭受大气腐蚀和由大风、冰雹和大雪引起的机械疲劳，以及腐蚀与机械疲劳的交互作用导致高压输电线塔用角钢失效，引起高压输电线塔倒塔事故出现。因此，人们开展了关于高压输电线塔用角钢的腐蚀性能研究。邱妮等[2]研究了Q235 角钢镀锌层在NaC1溶液中的腐蚀行为，加速腐蚀试验的产物可阻碍Cl^- 腐蚀，使得角钢锌层的腐蚀速率随试验时间的延长而减小。Yadav 等[3]利用电化学EIS法对镀锌钢在 NaCl 干湿周期环境下的电化学腐蚀行为进行了研究，发现镀锌层腐蚀是先加速后减速再加速。张殉等[4]认为，酸雨溶液中温度、pH值及应力对铁塔用Q215镀锌角钢腐蚀的影响，温度对腐蚀速度的影响最大。张春涛等[5]研究了腐蚀环境对Q345等边角钢的破坏模式、滞回曲线以及主要抗震性能评价参数的影响规律。Kayser[6]最早发现腐蚀对构件性能的影响主要体现在构件截面尺寸和材料疲劳性能的变化。张春涛等[7]认为，相同疲劳荷载水平作用下试件疲劳寿命随腐蚀时间急剧减小，同一腐蚀时间内疲劳寿命受腐蚀因素的影响程度随荷载的减小而增加。刘峰等[8]研究了沿海地区输电铁塔防护涂层耐腐蚀性能，认为热镀锌 / 带锈环氧涂层的耐蚀性能优于热镀锌 / 冷涂锌漆和热镀锌涂层。林冰等[9]研究了$NaHCO_3$+NaCl 碱性溶液中，较宽Cl^- 浓度(0.001~0.3 mol/L) 范围内Cl^- 浓度及HCO_3^- 和Cl^- 的浓度比值($[HCO_3^-]/[Cl^-]$) 对Q235 碳钢小孔腐蚀电位的影响。

实际上，高压输电线塔用角钢的耐腐蚀性能不仅与其体材本身有关，也与角钢的防护涂层有关。SS400角钢已经运行超过80年以上，但其表面没有明显的锈蚀和局部腐蚀现象。本文作者利用X射线光电子能谱(XPS) 研究了SS400角钢表面氧化膜的电子结构和价带谱，结合SS400角钢的化学成分，分析其耐腐蚀的可能因素。

2 实验方法

从高压输电线塔上拆卸下来的SS400角钢线切割成10 mm × 10 mm × 1.5 mm 2片，其中1片表面氧化膜不做任何处理，直接作为XPS实验样品，以免破坏真实的氧化膜状态。另外1片表面氧化膜用300# SiC 砂纸进行表面抛光后，用Magix Pro PW2440荧光直读光谱测量其化学成分。利用XPS Ar^+ 溅射技术表征SS400角钢表面氧化膜沿纵向分布（Ar^+ 溅射共2100 s，每300 s间隔进行氧化膜的XPS数据采集和分析）的电子结构和价带谱，氧化膜中不同元素的原子百分含量，不同离子的结合能。本文作者采用 ESCALA250 型多功能表面分析系统进行 XPS 分析。该系统具有三级真空室，分别是进样室、制备室和分析室，X射线源为Mg/Al 双阳极。电子能谱仪分析室真空度为3×10^{-8} Pa，X射线光源为 AlK_α，能量 $h\nu = 1486.6$ eV。为了消除荷电效应，对每个XPS 图谱用C_{1s} 外标法进行谱线能量校正 [10]。XPS实验数据由PEAK4.1软件进行拟合分析和处理。

3 结果与讨论

SS400 角钢的化学成分为（质量分数，%）：C 0.11, Si <0.02, Mn 0.39, P 0.019, S 0.023, Cr 0.05, Ni 0.05. Q235、Q345 和 Q460 的 C 含量在 0.14-0.20 之间，与普通 Q235 钢、Q345 钢和 Q460 钢相比，SS400 角钢含 C 量低。SS400 角钢 Cr 和 Ni 含量高，而 Q235 钢、Q345

钢和 Q460 钢中 Cr 和 Ni 含量分别低于 0.02 和 0.01。因此，高的 Cr 和 Ni 含量是 SS400 角钢耐均匀和局部腐蚀的原因之一。图 1 为 SS400 角钢表面氧化膜纵向（沿着截面方向）的不同元素原子百分含量分布。从图 1 可以看出，氧化膜中 O 的原子百分含量最高，C 的原子百分含量次之。O 的原子百分含量随着 Ar^+ 溅射时间增加而增加，C 的原子百分含量的变化正相反。然而，即使 Ar^+ 溅射 2100 s，氧化膜中 C 的原子百分含量也不低于 15%，这明显不同与电化学腐蚀形成的氧化膜中，氧化膜内部几乎没有 C 存在。Ar^+ 溅过程中，氧化膜中 Fe、Cr 和 Ni 原子百分含量都低于 10%, 且原子百分含量纵向分布均匀，几乎不变，说明 SS400 角钢的腐蚀速度慢，氧化膜致密，孔洞和表面缺陷少，具有结构均匀性和化学稳定性。

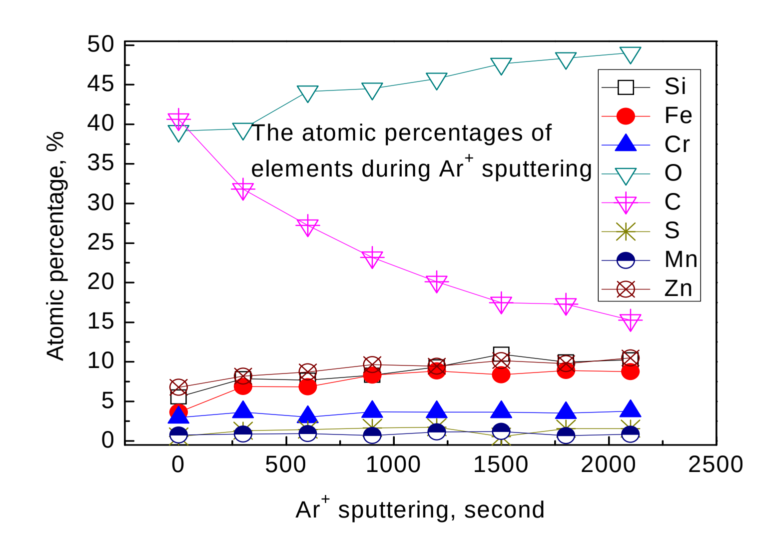


图 1 SS400 角钢表面氧化膜沿截面方向不同元素原子百分含量

Fig. 1 Atomic percentages of elements on oxide film on SS400 angle steel along depth profile

图 2 为 SS400 角钢氧化膜不同 Ar^+ 溅射时间 C 的 XPS 精细谱 [11]。氧化膜表面（Ar^+ 溅射 0 s）和内部（Ar^+ 溅射 300 s 以上）C1s 的结合能分别为 285.72 和 284.86 eV。 因此，氧化膜表面和内部 C 的化学状态不同。氧化膜表面的 C 来自大气；氧化膜内部（Ar^+溅射 300 s 以上）的 C1s 结合能和其原子百分含量基本不变，说明氧化膜内部的 C 为氧化膜中固有成分。图 3 为 SS400 角钢氧化膜不同 Ar^+ 溅射时间 O 的 XPS 精细谱 [12]。从图 4 可以看到，O1s 的结合能随 Ar^+ 溅射时间发生变化，变化范围为 532.11~531.58 eV。O1s 的结合能与 C1s 变化规律相同，氧化膜表面（Ar^+溅射 0 s）为 532.11 eV, 内部（Ar^+溅射 300 s 以上）O1s 的结合能 531.58 eV, 基本不变。由于氧化膜内部 C 和 O 的原子百分含量几乎不变，而且图 2 和图 3 的结果表明，SS400 角钢氧化膜表面的碳氧化合物与氧化膜内部的碳氧化合物明显不同。因此，表面的碳氧化合物来自空气，而内部的碳氧化合物为原始氧化膜成分。由于 XPS 不能探测到 H 的信息，因此氧化膜表面和内部的碳氧化合物的成分需要由其他实验方法确定。

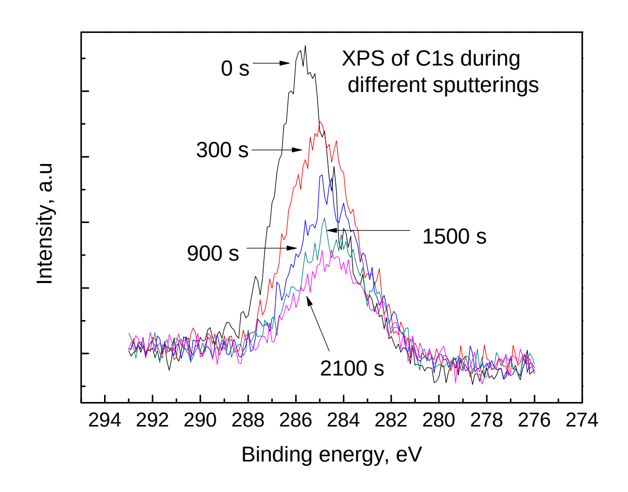


图2 SS400角钢表面氧化膜不同Ar^+ 溅射时间 C1s 的XPS精细谱

Fig. 2 Core XPS of C1s on oxide film on SS400 angle steel during Ar^+ sputtering

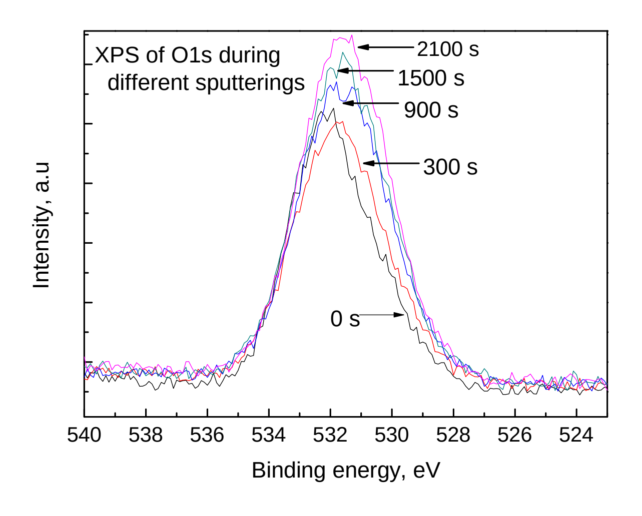


图3 SS400角钢表面氧化膜不同Ar^+ 溅射时间 O1s 的XPS精细谱

Fig. 3 Core XPS of O1s on oxide film on SS400 angle steel during Ar^+ sputtering

图 4 为 SS400 角钢表面氧化膜不同 Ar^+ 溅射时间 Zn2p3/2 的 XPS 精细谱 [13]。XPS 测量过程中（Ar^+ 溅射至 2100 s），Zn2p3/2 的结合能变化范围为 1022.25-1022.12 eV， 其结合能的变化范围在 XPS 的误差范围之内，可认为 Zn2p3/2 的结合能几乎没有变化，说明 SS400 角钢表面氧化膜的致密性（Ar^+ 溅射至 2100 秒检测不到 Zn 原子的存在）、氧化膜中 Zn^{2+} 离子的化学稳定性和氧化膜结构的均匀性。由图 1 可知，Zn^{2+} 在氧化膜中原子百分低（不到 10%），说明氧化膜具有良好的化学稳定性，镀锌层具有良好的耐腐蚀性能。由于 SS400 角钢腐蚀过程中，除了 Zn (表面镀锌层)以外，主要以 Fe 原子的腐蚀为主，本文给出了 SS400 角钢表面氧化膜不同 Ar^+ 溅射时间 Fe2p3/2 的 XPS 精细谱 [14]，如图 5 所示。在整个溅射过程中，Fe2p3/2 峰比较弱，这是由于氧化膜中 Fe 的含量低引起。 图 5 的 Fe 2p3/2 精细谱

表明，整个 Ar^+ 溅射过程中 X-射线光电子没有探测到 Fe^0 和 Fe^{2+} 峰（$Fe^0$2p3/2 和 Fe^{2+}2p3/2 结合能分为 707.5 和 709.2 eV 附近），说明氧化膜中只存在 Fe^{3+} 离子（Fe^{3+} 2p3/2 结合能为 710.72 eV），不存在 Fe 原子和 Fe^{2+}；或者氧化膜比较致密，即使 Ar^+ 溅射 2100 秒，X-射线光电子也无法探测到 SS400 角钢基体中的 Fe 原子。由于氧化膜中其他元素 Ni、Cr 和 S 等的原子百分含量低于 5%，这些元素的 XPS 精细谱几乎看不到各自明显的峰位，同样也没有出现 Ni 和 Cr 原子的峰位，因而本文作者没有列出这些元素不同 Ar^+ 溅射时间的 XPS 精细谱。这些实验结果表明，SS400 角钢在 80a 运行过程中，腐蚀速度非常低。否则，经过 80a 的大气腐蚀，SS400 角钢表面 Fe 和 Zn 离子应为氧化膜的主要成分。

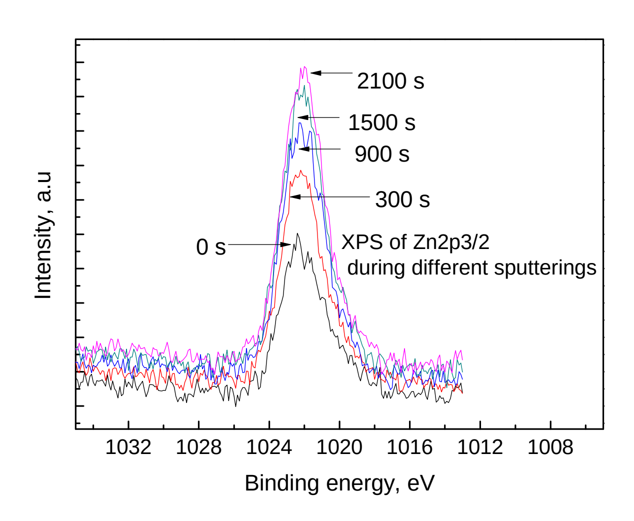


图4 SS400角钢表面氧化膜不同Ar^+ 溅射时间 Zn2p3/2 的XPS精细谱

Fig. 4 Core XPS of Zn 2p3/2 on oxide film on SS400 angle steel during Ar^+ sputtering

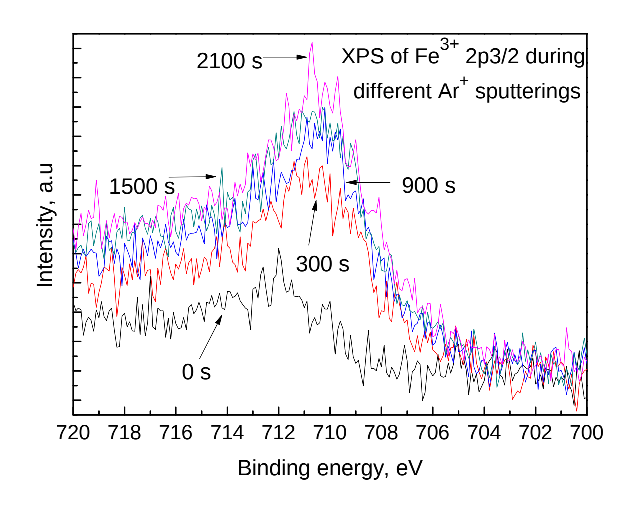


图5 SS400角钢表面氧化膜不同Ar^+ 溅射时间 Fe 2p3/2 的XPS精细谱

Fig. 5 Core XPS of Fe2p3/2 on oxide film on SS400 angle steel during Ar^+ sputtering

图6为SS400角钢表面氧化膜不同Ar^+ 溅射时间的XPS价带谱，这些价带谱都有2个明显的峰，低结合能峰位于11.7 eV 附近，高结合能峰位于24.49 eV 附近。氧化膜价带谱中，结合能小于10 eV之内，没有出现峰位，说明氧化膜中不存在金属原子的价电子，即氧化膜中没有Fe, Cr, Ni 和Zn 金属原子存在 [15]。因此，图6与图4和5（没有出现Zn^0 2p3/2、Cr^0 2p3/2、Ni^0 2p3/2和$Fe^0$2p3/2 峰）的结果相一致。SS400角钢氧化膜表面（Ar^+ 溅射 0 s）和氧化膜内部（Ar^+ 溅射300 s以上）低结合能峰几乎重合，为 11.80 eV。氧化膜表面（Ar^+ 溅射 0 s）和氧化膜内部（Ar^+ 溅射300 s以上）高结合能峰分别为25.31和23.84 eV。由于图4和图5中不存在Zn^0 2p3/2、Cr^0 2p3/2、Ni^0 2p3/2和$Fe^0$2p3/2 峰，因此，图6中的低结合能峰应为Fe和Zn 氧化物的价带峰，高结合能峰25.31和23.84 eV 分别代表氧化膜表面和氧化膜内部碳氧化物的价带峰。SS400角钢氧化膜内部的C和O的化学状态和结构还需要其他方面的实验进行进一步确认，这是本文作者今后的工作方向。

SS400角钢耐腐蚀来自两方面因素。一是SS400角钢含有Cr和Ni原子的化学成分高于普通Q235、Q345和Q460角钢，其材料本身比这些普通角钢耐腐蚀。二是镀锌层表面氧化膜致密、微观结构均匀和化学性能稳定，表现为 Ar^+ 溅射 300 s后，随着溅射时间延长至2100 s，氧化膜中各种元素的原子百分含量基本不变，氧化膜中Zn和F的2p3/2峰结合能随着Ar^+ 溅射没有发生变化。对于服役80 a以上的SS400角钢耐腐蚀性能主要取决于镀锌层形成的氧化膜致密性和化学稳定性。SS400角钢本身耐腐蚀性能为次要因素。这主要因为，即使SS400角钢本身耐腐蚀性能良好，经过80年服役后氧化膜中同样会出现大量Zn和Fe离子，而且两种离子的原子百分含量会远远高于10%。SS400角钢镀锌层结构和化学性能稳定是其大气耐腐蚀的主要因素。因此，今后有必要从其他方面或者角度研究SS400角钢镀锌工艺和镀锌层的微观结构和化学稳定性，这对于提高我国高压输电线塔用角钢的服役寿命，提高高压输电线塔的可靠性和安全性具有重要意义。

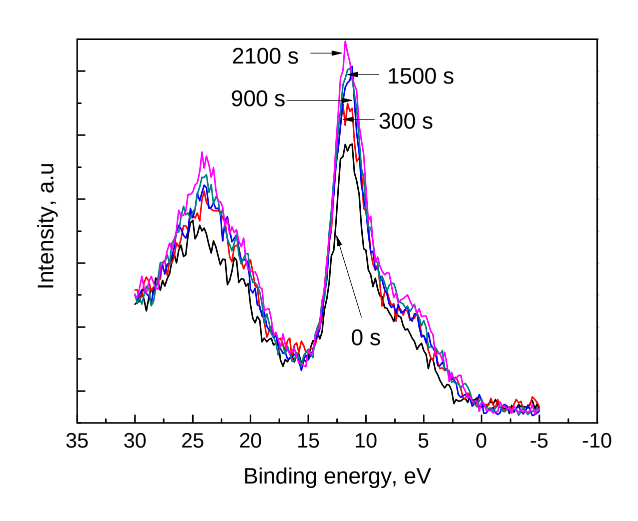


图6 SS400角钢表面氧化膜不同Ar^+ 溅射时间的价带谱

Fig. 6 Valence bands of oxide film on SS400 angle steel during Ar^+ sputtering

4 结论

钢服役80 a以上的SS400角钢表面氧化膜Fe、Cr和Ni 的原子百分含量都低于10%, 且原子百分含量纵向分布均匀，几乎不变; 无Fe^0、Ni^0、Zn^0 和 Cr^0 存在; Fe^{3+} 2p3/2 和Zn^{2+} 2p3/2 的结合能分别为710.72 eV 和1022.12 eV，且随Ar^+ 溅射时间几乎不变。这些实验结果说明SS400角钢氧化膜致密，孔洞和表面缺陷少。因此，SS400角钢服役80年以上依旧保持良好的耐腐蚀性能，氧化膜附着性良好，表面没有明显的锈蚀和局部腐蚀，其主要因素是镀锌层氧化膜致密、结构均匀和化学稳定性。虽然SS400角钢本身比普通角钢耐腐蚀，但不是主要因素。因此，研究SS400角钢的镀锌工艺是提高国内高压输电线塔材用角钢质量、提高国内高压输电线塔运行可靠性的关键。

参考文献

[1] 何长华．输电线路铁塔用钢的发展趋势[J]．电力建没，2010, 31(1) :45

[2] 邱妮，姚强，苗玉龙等．电力铁塔角钢镀锌层在NaCI介质中的腐蚀行为研究 [J]．表面技术，2011, 40(5)：5

[3] Yadav A P，Nishik A A，Tsuru T．Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet dry conditions—influence of time of wetness [J]．Corros. Sci.，2004(46)：169

[4] 张殉，熊惠萍，何美清. 高压输电线路铁塔电化学腐蚀特性研究 [J]．合肥学院学报，2006,16 (增刊):13

[5] 张春涛，范文亮，李正良．腐蚀环境中 Q345 等边角钢构件拟静力试验研究 [J]．工程力学，2014, 31(11): 53

[6] Kayser J R, The effects of corrosion on the reliability of steel girder bridges [D]. Michigan: University of Michigan, 1988

[7] 张春涛，范文亮，李正良. Q345 等边角钢腐蚀疲劳性能试验研究 [J]．震动与冲击，2014, 33(2):193

[8] 刘峰，宋弘清，黄政然等．沿海地区输电铁塔防护涂层耐腐蚀性能研究 [J].装备环境工程，2015,12(4): 76

[9] 林冰, 王怡珊, 王佳妮等． 碳钢在碱性溶液中的孔蚀电位与HCO_3^-/Cl^-比值关系的研究[J]．腐蚀科学与防护技术，2016, 28 (2) :135

[10] 黄玉洁．纳米晶纯铝在酸溶液中腐蚀行为的研究,东北大学硕士研究生毕业论文, 2011.

[11] Ewen R J, Honeybourne C L. X-Ray photoelectron-spectroscopy of clean and gas-doped films of phthalocyanines [J]. J. Phys. Cond. Matter., 1991, 3: S303

[12] Raven M.S. XPS and Auger LMM analysis of ZnO/Si and ZnO/SiO_2 interfaces [J]. Surf. Interface Anal., 1979, 1: 20

[13] Barr T.L., Yin M., Varma S. Detailed X-Ray photoelectron-spectroscopy valence band and

core level studies of select metals oxidations [J]. J. Vac. Sci. Technol., 1992, 10 A: 2383

[14] Paparazzo E. XPS and Auger-spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, and Cr_2O_3 [J]. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phemon., 1987, 43: 97

[15] S. G. Wang, M. Sun, K. Long, Z.D. Zhang, The electronic structure characterization of oxide film on bulk nanocrystalline 304 stainless steel in hydrochloric acid solution [J]. Electrochim. Acta, 2013,112: 371

基金项目：国家自然科学基金项目(51171199)资助,

作者简介，男，1982 年，高级工程师，　　　　　　　　*

通讯作者：王胜刚，E-mail: sgwang@imr.ac.cn，研究方向：纳米晶金属材料制备及其相关物理与化学性能